

· 研究简报 ·

正一级醇在合成 ZSM-5 沸石中的作用

何伟光 陈锦生* 廖淑媛**

(化学系)

摘 要

在直接法合成 ZSM-5 沸石的基础上, 使用乳化技术, 以正一级醇为添加剂合成出一系列 ZSM-5 沸石。发现醇对 ZSM-5 沸石的成核没有影响, 但对晶化起明显促进作用。醇系列沸石的硅铝比随所用醇的碳链长度增加而线性下降, 对正己烷的吸附量随碳链长度增加而线性上升。

关键词 ZSM-5 沸石, 正一级醇, 合成

ZSM-5 沸石是70年代初发展起来的一种新型分子筛^[1], 在反应选择性、憎水性、热稳定性和抗结焦性能等方面有突出的优越性, 是催化领域的合成研究及应用的热门课题^[2]。

关于添加剂对合成 ZSM-5 沸石的影响, 多数是从有机胺^[3]或其与低碳醇的混合物^[4]去考察添加剂的作用, 尚未见有用醇的同系物去统一研究。本文在直接法^[5]合成 ZSM-5 沸石的基础上, 采用乳化技术, 以正一级醇同系物为添加剂, 合成出一系列 ZSM-5 沸石。在结晶度、硅铝比、吸附量等方面研究了正一级醇对合成产物的影响。

1 实 验

1.1 药品 水玻璃, 模数为3.23。硫酸铝, AR。硫酸, AR。正一级醇, 除正己醇为 CP 试剂外, 其余乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正辛醇和正癸醇均为 AR 试剂。乳化剂 OP (聚乙二醇辛基苯基醚), AR。

1.2 合成方法 把市售水玻璃与等量水混合, 加入微量次氯酸钠, 加热煮沸 1 h, 静置 1~2 天, 排去下层沉淀即可使用。

合成时先制备溶液 A 和溶液 B, 分别由水玻璃、水、ZSM-5 晶粉组成和 10% 硫酸、10% 硫酸铝、添加剂、OP 和水配制而成。

将溶液 B 倒入溶液 A 中, 迅速搅拌均匀, 立刻倾入反应釜, 放进烘箱加热。合成温度 175℃, 反应时间 40h。反应期间取样时反应釜用冷水喷淋骤冷使反应停止。样品经

本文1989年7月31日收到

● 现在第一军医大学

●● 现在广州市环境监测中心站

水洗抽滤至pH等于9，在110℃下烘干待用。

1.3 产物表征 X-射线衍射分析在XD-3A半自动X-射线衍射仪(日本岛津制作公司)上进行,工作条件为:CuK α ,管电压40kV,管电流20mA,扫描速度4°/min,量程5k/cps。产物形貌用扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)观察。

产物对n-己烷的吸附量用BET流动法吸附装置(中山大学)^[6]测定。样品测定前在120℃下用高纯氮吹扫至恒重(约需3h)。

产物硅铝比分析方法为:铝含量用容量法测定;硅含量用重量法及比色法测定,比色法所用的光度计为UV-240紫外分光光度计(日本岛津制作公司),工作波长810nm。

2 结果与讨论

2.1 直接法合成ZSM-5沸石 用正交设计法对原料的硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)、碱度($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$)、水硅比($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)以及反应时间和反应温度等因素进行了考察,结果得到两个ZSM-5产物结晶度较大的配方:配方S(摩尔比为 $1\text{Al}_2\text{O}_3:95\text{SiO}_2:4940\text{H}_2\text{O}:20.58\text{Na}_2\text{O}$)和配方L(摩尔比为 $1\text{Al}_2\text{O}_3:95\text{SiO}_2:4940\text{H}_2\text{O}:24.70\text{Na}_2\text{O}$)。它们的X-射线衍射图见图1。配方S作为以后用添加剂合成ZSM-5沸石的基础配方。

从图1可见,产物的 $\alpha\text{-SiO}_2$ 峰(2θ 等于 26.69° 处)十分明显,说明ZSM-5产品纯度不高,ZSM-5结晶成核作用困难。实验中还发现,本法条件难控制,成功率不高。

2.2 晶种和乳化剂的加入对成核作用的影响 为解决ZSM-5沸石合成的成核问题,参照通用的办法采用加入微量ZSM-5晶种以产生导向作用。所得产物的X-射线衍射图见图2a。与图1比较,可见导向作用是成功的。图2b表明,加入乳化剂有助于ZSM-5沸石的生成,不会产生反效果。但乳化剂的促进机理尚未清楚。

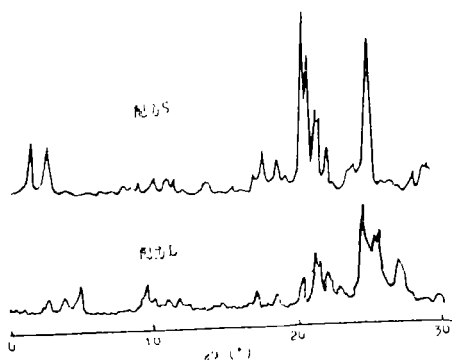


图1 直接法合成ZSM-5沸石的X-射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of ZSM-5 zeolites synthesized by direct method

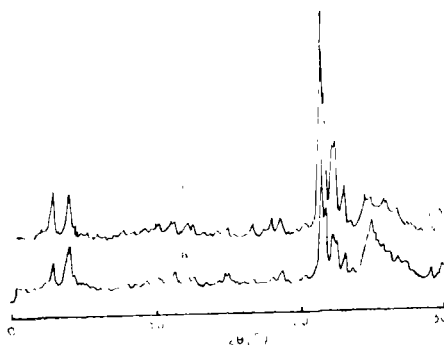


图2 以配方S为基础(a)加晶种(b)加乳化剂及晶种的ZSM-5沸石X-射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of ZSM-5 zeolites synthesized with basic formula S with (a) crystal seeds and (b) crystal seeds and emulgent as the additives

2.3 正一级醇为添加剂的ZSM-5沸石的合成 X-射线衍射分析表明,在直接法配方L的基础上,不加晶种导向,只加入醇进行合成,醇对ZSM-5沸石成核不起作用。但是,当在配方S中加入晶种和一级醇,并用OP作乳化剂(以利于醇与硅铝酸盐相溶混),可成功地制备ZSM-5沸石。图3是以正戊醇为例,说明用这种方法所制得的产物的结晶情况;图4是该产物的SEM照片。用各种醇所得到的ZSM-5沸石的相对结晶度列于表1。

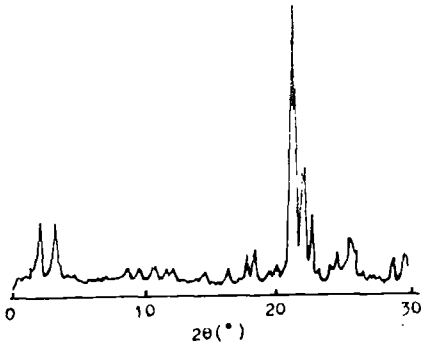


图3 以正戊醇为添加剂的ZSM-5沸石的X-射线衍射图

原料摩尔比为 $1\text{Al}_2\text{O}_3:95\text{SiO}_2:4940\text{H}_2\text{O}:20.58\text{Na}_2\text{O}:34$ 醇,每摩尔混合原料加入 $2 \times 10^{-3}\text{g}$ ZSM-5晶粉,每150g水加入10 ml OP乳化剂

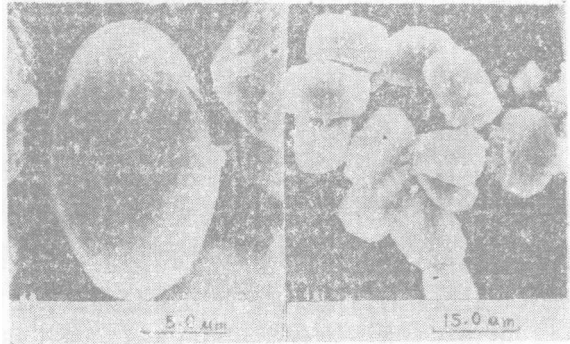


图4 以正戊醇为添加剂的ZSM-5沸石SEM照片
Fig.4 SEM micrographs of ZSM-5 zeolite with n-pentanol as the additive

表1 醇系列产物相对结晶度*

Tab.1 Relative crystallinity of products with n-alcohols as additives

添加剂	空白	乙醇	正丙醇	正丁醇	正戊醇	正己醇	正辛醇	正癸醇
相对结晶度(%)	68.8	97.7	66.6	83.9	92.6	93.5	100.0	88.9

* 计算结晶度时,是选取X-射线衍射图上 2θ 值等于 7.8° 、 8.7° 、 22.94° 、 23.15° 、 23.6° 、 23.75° 、 24.25° 处的7个峰高之总和来计算

从表1可见,相对于不加醇(空白)的情况,各种醇(正丙醇除外)对沸石晶化起明显促进作用。

2.4 醇的碳链长度对ZSM-5沸石硅铝比的影响 表2列出了醇添加剂所合成的ZSM-5沸石的硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。醇的碳链长度 C_n 与对应产物的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 关系成线性关系(相关系数 -0.998),但正癸醇表现例外。醇添加剂碳链上每增加1个碳原子,相应沸石的硅铝比下降1.16,这反映出醇添加剂起着“模板”的作用,即正一级醇的碳链增

长,“模板”尺寸增加,在沸石形成时,键长较长的Al—O键相对于键长较短的Si—O键有更多的机会生成,致使相应沸石硅铝比下降。

表2 醇系列产物的硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tab.2 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios for products with n-alcohols as additives

添加剂	乙醇	正丁醇	正己醇	正辛醇	正癸醇
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	53.18	50.46	48.55	46.07	47.95

2.5 醇系列沸石产物对正己烷吸附量比较 测得的醇系列ZSM-5产物对正己烷吸附量数据如表3所示。吸附量与醇的碳数 C_n 同样有很好的线性关系(相关系数0.989)。但正癸醇也同样表现不服从这种关系。

表3 醇系列产物对正己烷的吸附量*

Tab.3 Adsorptive capacity of products with n-alcohols as additives and n-hexane as absorbate

添加剂	乙醇	正丙醇	正丁醇	正己醇	正辛醇	正癸醇
吸附量(mg/g)	14.20	16.78	18.43	22.22	24.23	14.72

• 吸附温度 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 相对蒸汽压0.375

3 小结

使用正一级醇添加剂,成功地合成出一系列ZSM-5沸石。添加剂对沸石的结晶度、硅铝比、吸附量均有影响。

采用乳化技术,可解决水溶性差的添加剂与硅铝酸盐体系的混溶问题,因而用这种方法可合成出更多性能各异的ZSM-5沸石分子筛。

参 考 文 献

- [1] Argauer R J et al., *U.S.P.*, 1972, 3,702,886
- [2] Chen N Y et al., *C. E. P.*, 84 (1988), 2, 32
- [3] Erdem A et al., *J. Catal.*, 60(1979), 241
- [4] Ger. offen, 2,643,929
- [5] 李赫暄等, 高等学校化学学报, 2(1981), 4, 517
- [6] 黄钟奇等, 高等化学教育研究论文集, 高等学校化学教育研究中心编, 北京大学出版社, 1988, 237

The Effect of n-Alcohols on the Synthesis of ZSM-5 Zeolites

He Weiguang Chen Jinsheng Liao Shuwan*

Abstract

A series of ZSM-5 zeolites has been synthesized by means of emulsification technique with n-alcohols as the additives. It was found that the n-alcohols did not have any influence on the nucleation of ZSM-5 zeolites, but did have promotive effect on the crystallization. The ratio of SiO_2 to Al_2O_3 decreased linearly with the increase of the carbon chain length of n-alcohol while the adsorptive capacity of n-hexane increased linearly.

Keywords ZSM-5 zeolite, n-alcohol, synthesis

* Department of Chemistry